



Facultad de Ciencias Naturales y Exactas
Universidad del Valle



ALGUNAS CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS DEL JUGO DEL PSEUDOTALLO DE PLÁTANO *Dominico Hartón*

Luis Fernando Vargas Soto
Universidad del Quindío

Pedro Nel Martínez Yepes
Universidad del Quindío

Anderson Guarnizo Franco
Universidad del Tolima

Recibido: abril 8, 2013

Aceptado: abril 22, 2013

Pág. 47-57

Resumen

Se analizó la savia obtenida del pseudotallo del plátano *Dominico hartón*. Al líquido removido (jugo) mecánicamente del pseudotallo de plátano se le determinó el contenido de minerales Na, Mg, K y Zn mediante espectroscopia de absorción atómica, azúcares reductores por el método de UV/Vis del ácido 3, 5-dinitrosalicílico (DNS), acidez titulable, sólidos solubles y pH. La presencia de glucosa, fructosa, sacarosa, arabinosa, xilosa, ácido cítrico y ácido succínico fue evaluada por derivatización con hexametildisilazano (HMDS) y clorhidrato de hidroxilamina y posterior análisis por GC-MS. El almidón pudo ser aislado verificándose su identidad usando la prueba del lugol, tomando su espectro FT-IR y su perfil cristalino mediante rayos X. Estos análisis constituyen un primer paso en la obtención de productos útiles de valor agregado al pseudotallo de plátano.

Palabras claves: almidón, azúcares, GC-MS, minerales, composición química.

Abstract

Sap obtained from the *Dominico hartón* plantain pseudostem, was analyzed; the liquid (juice) removed by mechanical extraction was analyzed to find the mineral content of: Na, K, Mg and Zn by atomic absorption spectroscopy, reducing sugars by UV/Vis 3,5-dinitrosalicylic acid (DNS) method, as well as starch, titratable acidity, soluble solids as °Brix, and pH. The presence of glucose, fructose, saccharose, arabinose, xylose, citric acid and succinic acid were evaluated by separating their oxime-trimethylsilane derivatives by GC-MS. A precipitate from the juice was identified as starch and it could be isolated to confirm its identity by using lugol test, taking its FT-IR spectrum and crystalline profile via X-ray. These analyses are the first step in obtaining commercial and useful products from plantain pseudostem.

Key words: starch, sugars, GC-MS, minerals, chemical composition.

1 Introducción

El establecimiento de las características químicas del pseudotallo de plátano *Dominico hartón* es la base para el desarrollo de productos útiles de considerable valor agregado, además de fortalecer el conocimiento básico sobre esta especie en particular

que conlleve a la formulación de sus potenciales aplicaciones. Caracterizar permite una mejor explotación de los recursos naturales ya que conociendo la composición de los constituyentes de la matriz de estudio es posible determinar el procedimiento idóneo que permita utilizarlos para la producción de derivados con mayor valor agregado.

Quizás una de las fuentes más grandes de biomasa relacionada con la actividad agrícola en el Quindío sean los subproductos derivados del cultivo del plátano y banano, dentro de los cuales se encuentran las cáscaras del fruto, el raquis y el pseudotallo. Aunque se han adelantado algunos acercamientos al aprovechamiento integral del pseudotallo de musáceas [1-4], se desconoce cuáles otros de sus componentes podrían representar utilidad en aplicaciones específicas para lograr productos con mayor valor agregado. El pseudotallo al ser prensado muestra una copiosa producción de lixiviado o savia, y por lo menos en el caso del banano (*Musa paradisiaca*) está compuesta por carbohidratos como glucosa, arabinosa, xilosa y almidón principalmente [5-7], aunque no se tienen datos concretos del pseudotallo de plátano *Dominico hartón*.

En esta investigación se analizaron algunas propiedades de la savia del pseudotallo de plátano por métodos clásicos mientras que la determinación simultánea de azúcares y ácidos directamente de la matriz, fue analizada mediante una medición de derivados trimetilsililados y oximas.

2 Metodología

2.1 Procedimiento preliminar

Las muestras de pseudotallo *Dominico hartón* fueron tomadas en el departamento del Quindío, en la ubicación geográfica latitud 4°28'54.32"N y longitud 75°39'16.05"W, 1.495 m.s.n.m., eligiendo aleatoriamente los especímenes listos para la cosecha. El pseudotallo se dividió en secciones de 15 cm que comprendieron el 15%, 50% y 85% siendo el 100% la altura total de la planta. Los cortes fueron refrigerados y transportados inmediatamente al laboratorio. El pseudotallo se procesó mediante molino de cuchillas, y de allí se obtuvo una fracción líquida (jugo) por prensado manual y filtración con lienzo, y una sólida como material residual luego del prensado. El jugo obtenido fue refrigerado a 4 °C antes de realizar los análisis [8].

2.2 Análisis fisicoquímicos

- La densidad se calculó por el método oficial de la AOAC 945.06 utilizando un picnómetro previamente calibrado; se determinó la densidad relativa del licor a temperatura ambiente. [9]
- Los sólidos solubles se calcularon mediante la NTC 4624 utilizando un refractómetro Mettler Toledo, Refracto 30PX. [10]
- El pH se determinó mediante la NTC 4592 utilizando un pHmetro IQ scientific modelo IQ 240, con un electrodo para líquidos previamente calibrado con soluciones tampón de pH 4, 7 y 10 [11].

- La acidez titulable mediante la NTC 4623 realizando una titulación con NaOH 0.0991N; el cálculo realizado en base al ácido málico, como ácido predominante [12].
- Los azúcares reductores se analizaron por el método espectrofotométrico del ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) descrito por Miller en 1959, utilizando un espectrofotómetro marca UV-VIS HP-8453- D.A.D, a una absorbancia de 540nm, empleando una curva de calibración de glucosa [13-15].
- Con el método AOAC 930.15 se encontró el contenido de humedad utilizando una estufa de aire caliente J. P Selecta Digitronic a una temperatura de 105°C. [16]
- Para las cenizas se empleó el procedimiento AOAC 942.05/90 usando una mufla Thermolyne tipo F1300 hasta una temperatura de 550° C [17].
- Los metales sodio, potasio, magnesio, hierro, zinc y calcio se cuantificaron por espectrofotometría de absorción atómica (AA); se usó un espectrómetro de absorción atómica serie SA AAS Thermo Nicolet siguiendo la norma AOAC 975.03/98 [18].
- Al licor se le evaluó su sedimentación usando la norma APHA, mediante un cono Imhoff, de un litro de capacidad [19].
- Al precipitado se le analizó el contenido de almidón mediante la NTC 4566 utilizando un espectrofotómetro marca UV-VIS HP-8453- D.A.D, a una absorbancia de 630nm, empleando una curva de calibración de glucosa [20].
- Al almidón obtenido del licor de pseudotallo se le realizó un espectro FT-IR en un espectrofotómetro IR-FT marca Thermo Nicolet 380; este espectro fue comparado con almidón de la marca Merck.
- El perfil cristalino del almidón fue obtenido mediante rayos X de polvo con un difractómetro de rayos X – D8 advance, tubo con ánodo de Cu K, contador de centelleo NaI, inicial: 5°, final: 50°, paso 0.1° y tiempo/paso de 10s.

2.3 Determinación cualitativa de azúcares reductores y ácidos carboxílicos

La presencia de xilosa, arabinosa, glucosa, fructosa, ácido cítrico, ácido succínico fue establecida cualitativamente por derivatización de patrones para cada compuesto, con hidroxilamina y hexametildisilazano (HMDS) y separación con GC-MS, comparando los resultados con una muestra de licor de pseudotallo para evidenciar la presencia de estos compuestos.

2.3.1 Preparación de las TMS-oximas y derivados de TMS

Una solución de cada uno de los compuestos mayoritarios (glucosa, fructosa, xilosa, arabinosa de 2,5 g/L) y minoritarios (ácido succínico y ácido cítrico de 25 mg/L), 500 µL de jugo de pseudotallo fueron liofilizados hasta sequedad. Los residuos deshidratados fueron tratados con 500 µL de piridina (que contiene 2,5 g de clorhidrato de hidroxilamina / 100 mL) y fueron calentados por 30 min a 70 °C, para dar lugar a la reacción de oximación. Luego de ser enfriadas, las muestras fueron trimetilsililadas con 1000 µL de HMDS y 100 µL de TFA (ácido trifluoroacético) en viales de 2 mL por 60 min a 100 °C. Las muestras fueron enfriadas hasta temperatura ambiente para ser analizadas cromatográficamente. Dependiendo del contenido de sustancias analizadas, las muestras fueron diluidas con HMDS antes del análisis [21].

2.3.2 Análisis mediante la técnica GC-MS.

Los análisis por GC se hicieron con un cromatógrafo Konik HPGC 4000B Gas Chromatograph Serie 481696 (Konik Instrument Inc, USA), equipado con un sistema on-column, puerto capilar split/splitless. La inyección fue realizada en modo splitless. Una columna capilar DB-5 (30 m×0,25 mm; $d_f=0,25\ \mu\text{m}$) fue mantenida inicialmente a una temperatura de 60 °C por 2 min, y luego fue incrementada 20 °C/min hasta alcanzar 150 °C, luego a 6 °C/min hasta 300 °C, y finalmente esta temperatura fue mantenida por 20 minutos. La temperatura del inyector y del detector se sostuvo a 260 °C y 300 °C respectivamente. Los espectros de masas fueron comparados con la biblioteca NIST *Mass Spectral Search Program* versión 2.0, construida en julio de 2002. Para confirmar la identidad de los picos, soluciones con cada uno de los componentes individuales fueron analizadas de igual manera que la solución modelo.

2.4 Análisis estadístico

Se realizó un análisis de varianza (ANOVA), mediante el programa Star Graphics Plus 4.1, con un nivel de significancia del 95%.

3 Resultados y discusión

3.1 Análisis físicoquímicos

La tabla 1 muestra las propiedades del jugo de pseudotallo que fueron medidas en diferentes días de cosecha.

Tabla 1. Características del jugo del pseudotallo en diferentes días de cosecha

Muestra	°Brix	Densidad	pH	g/L AR
25 mayo	2,6 ± 0,10	1,012 ± 0,004	6,40 ± 0,016	4,038
1 junio	2,7 ± 0,15	1,033 ± 0,001	6,40 ± 0,017	4,223
8 junio	2,7 ± 0,16	1,01 ± 0,011	6,60 ± 0,006	4,399
15 junio	2,87 ± 0,06	1,0097 ± 0,0007	6,38 ± 0,011	2,995
21 julio	2,87 ± 0,057	1,010 ± 0,001	6,53 ± 0,006	3,494
Promedio	2,8 ± 0,11	1,01 ± 0,011	6,46 ± 0,098	3,8 ± 0,56

Fuente: [8]

De acuerdo con estos resultados, la muestra contiene un porcentaje de sólidos solubles bajo y no se encontraron variaciones significativas según el día de cosecha, mientras que para la densidad sí se observan variaciones. El pH encontrado fue de 6,5 en promedio (ver Tabla 1), lo usual en muestras de origen biológico, mientras que la acidez titulable es inferior de 1,8 mg ácido málico/100 g de muestra para todas las muestras, lo que indica que los ácidos orgánicos o se encuentran en baja concentración o en su forma ácida. El contenido de azúcares reductores dentro del material vegetal presenta diferencias significativas, especialmente la del 15 de junio, lo que refleja que el tiempo de cosecha puede estar relacionado con este factor de análisis. Sin embargo, se observa que la tendencia en el contenido de AR suele estar entre 3,0 y 4,0 g/L.

El jugo de pseudotallo está compuesto en su mayor parte por agua, como lo indica la humedad del 96,71%, los sólidos presentes en ella son mayoritariamente orgánicos, y el almidón, los azúcares reductores y otros polisacáridos hacen parte de estos. El porcentaje de cenizas se relaciona con la presencia de cationes minerales 0,37% (ver Tabla 2). Según los resultados el mineral más abundante es el K y el contenido de los otros minerales es normal para este tipo de muestra vegetal.

Tabla 2. Contenido promedio de humedad, cenizas y algunos elementos en el jugo del pseudotallo de plátano

Análisis	Contenido	Elemento	Contenido	Elemento	Contenido
Humedad	96,71 %	Na	90,0 ppm	Mg	85,0 ppm
Cenizas	0,37 %	K	151,0 ppm	Fe	85,5 ppm
Almidón	7,31 %	Ca	92,0 ppm	Zn	28,7 ppm

Fuente: [8]

Durante el almacenamiento del jugo de pseudotallo, además de percibirse cambios en la coloración, se observó la formación de un precipitado blanco lo que ameritó su análisis. El análisis de sólidos sedimentables permitió la cuantificación de la cantidad que precipita de la muestra, correspondiendo a un promedio 6,0 mL / L \pm 2,8 mL / L.

Las pruebas con lugol, Molish y Benedict fueron positivas para polisacáridos por lo que se pensó inicialmente que se trataba de almidón. Para corroborarlo, se tomó y analizó el espectro FT-IR del sólido al igual que su difractograma de rayos X. Se compararon los espectros FT-IR de estos de una muestra de almidón de pseudotallo y una de almidón marca Merck grado analítico, este análisis se muestran en la (Figura 1).

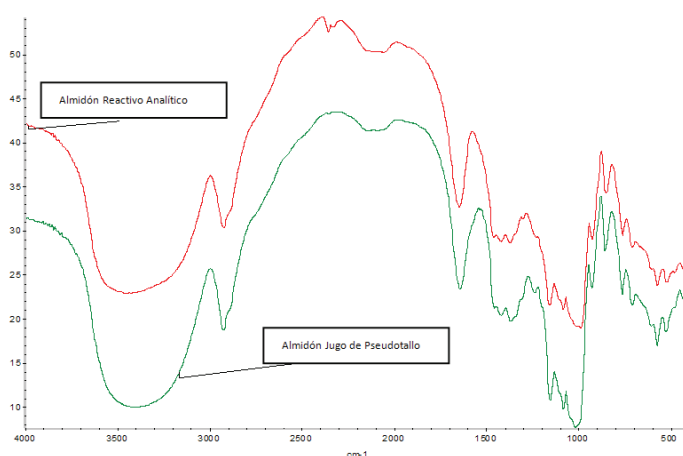


Figura 1. Espectros FT-IR del almidón de pseudotallo (arriba) y de almidón marca Merck (abajo) [8]

Ambas muestras presentan bandas y picos de transmitancia en el número de onda mencionados los cuales están presentes en la estructura de la amilosa y amilopectina. Las bandas a 1045, 1022 cm^{-1} y de 3000-3700 cm^{-1} también son variables según las cantidades de regiones ordenadas (cristalinas) y amorfas, por lo cual se observan algunas diferencias

entre ambas muestras lo que podría indicar, como ha de esperarse, que las muestras tienen diferente origen biológico, esto quiere decir que almidón patrón grado analítico marca Merck podría ser almidón de papa y el otro es el almidón extraído de jugo de pseudotallo de plátano para esta investigación. Dependiendo de donde provenga, el almidón adquiere características singulares las cuales se ven reflejadas en los análisis instrumentales. Por esto las muestras son similares en el espectro de infrarrojo en cuanto a las señales que se pueden identificar, pero varían en cuanto a la intensidad de las mismas.

Con respecto a la difracción de rayos X, los gránulos nativos exhiben dos tipos principales de diagrama, uno denominado tipo A para almidones de cereales y el tipo B para tubérculos y almidones ricos en amilosa. Otro tipo de diagrama de difracción es el C, el cual se muestra como una mezcla de diagramas A y B; es característico de la mayoría de almidones de legumbres y también de cereales que crecen en condiciones específicas de temperatura e hidratación [22].

De acuerdo con los resultados, el perfil cristalino muestra que el almidón del pseudotallo es similar al de tipo B y no hay diferencias aparentes entre el almidón del fruto de plátano y el que procede del pseudotallo. Existe otra forma cristalina, la forma V, propia de complejos de amilosa con ácidos grasos y monoacilglicéridos, la cual aparece en la gelatinización del almidón y rara vez es detectada en almidones nativos (Figura 2, izquierda).

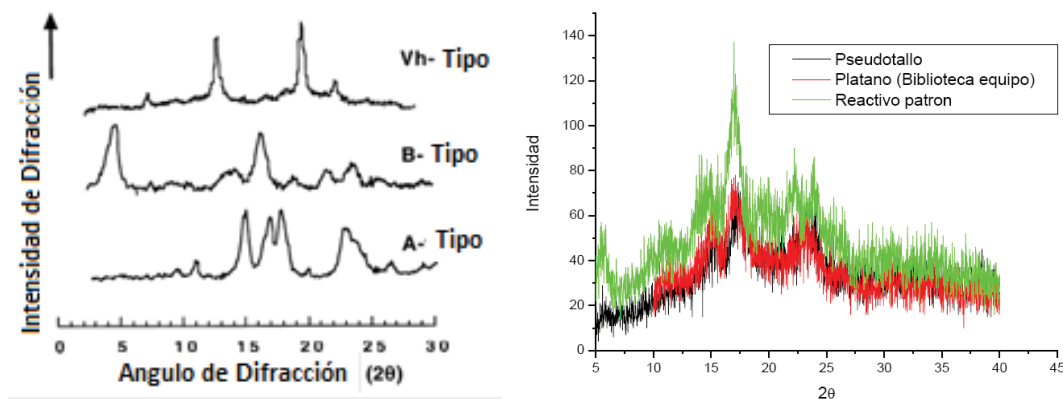


Figura 2. Polimorfos del almidón (izquierda) [14]. Difractograma del pseudotallo y comparación con otros almidones (derecha) [8]

3.2 Análisis cromatográficos

Cuando los azúcares se derivatizan a sus respectivas oximas forman dos isómeros *cis-trans* por lo que es común observar dos picos en los cromatogramas cuando la molécula posee grupos funcionales de aldehído o cetona. Este fue el caso para los azúcares glucosa, fructosa, arabinosa y xilosa. Los cromatogramas (Figura 3) muestran los perfiles cromatográficos de la solución modelo y comparativamente los componentes del jugo de pseudotallo. El jugo de pseudotallo contiene los azúcares fructosa, glucosa y sacarosa que, aunque no fue adicionada en la solución modelo, la biblioteca del equipo sugirió que

se trataba de sacarosa de acuerdo al espectro de masas (ver Tabla 3); mientras que ni la xilosa, ni la arabinosa fueron detectadas como azúcares libres en el jugo. De otro lado, se determinó la presencia de ácido succínico y ausencia del ácido cítrico. Aunque en un tiempo de retención de 18,05 min se produjo una señal en la muestra de jugo, el espectro de masas no corresponde al del ácido cítrico por lo que se descarta la presencia de este ácido bajo esta metodología.

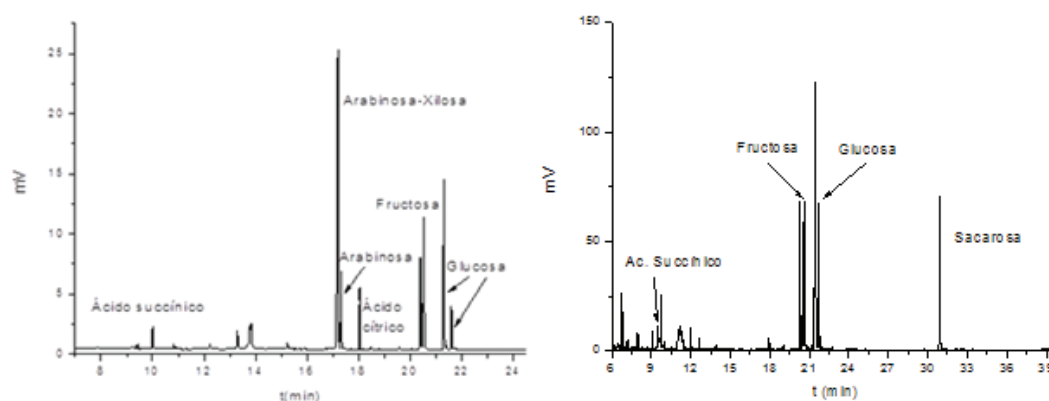
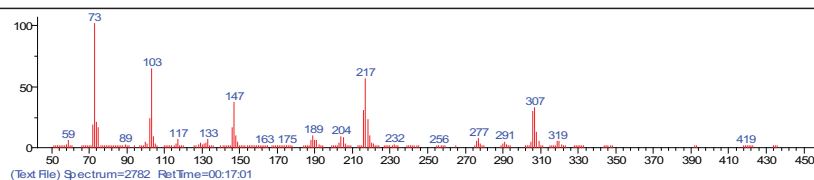


Figura 3. Perfiles cromatográficos de los derivados TMS-Oxima de la solución modelo (izquierda) y del jugo de pseudotallo (derecha) [8]

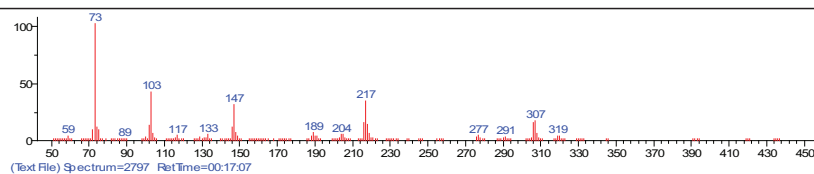
Tabla 3. Tiempos de retención (t_R) y espectro de masas de los constituyentes de la solución modelo

Sustancia	t_R (min)	Espectro de masas
Ácido succínico	9:29	<p>(Text File) Spectrum=1548 RetTime=00:09:29</p>
Xilosa	17:14	<p>(Text File) Spectrum=2815 Backgd=2857 RetTime=00:17:14</p>
	17:07	<p>(Text File) Spectrum=2797 RetTime=00:17:07</p>

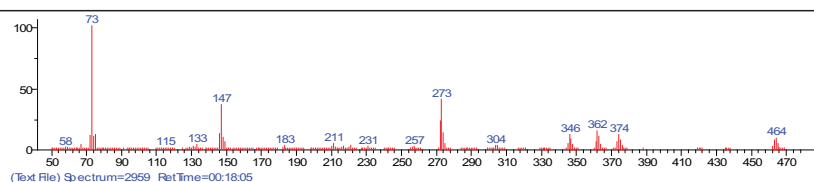
Arabinosa 17:01



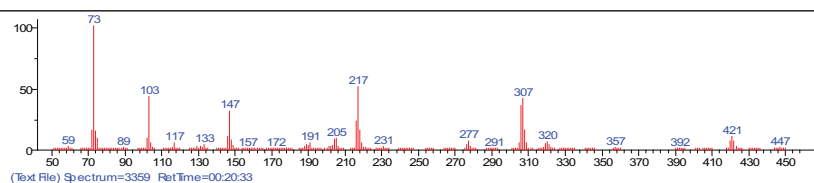
17:07



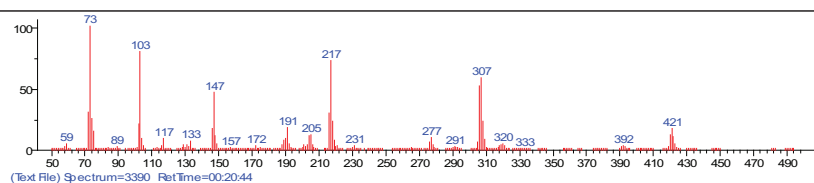
Ácido cítrico 18:05



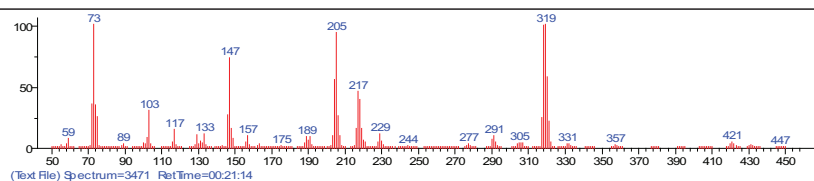
Fructosa 20:33



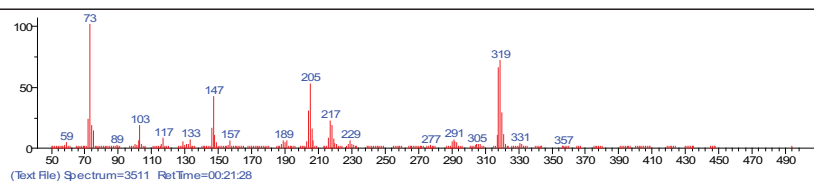
20:44



Glucosa 21:14



21:28



Fuente: [8]

4 Conclusiones y recomendaciones

Se determinó el contenido de azúcares reductores totales y almidón contenidos en una muestra de jugo de pseudotallo de plátano *Dominico hartón* mediante métodos espectrofotométricos mientras que la presencia de glucosa, fructosa, sacarosa y ácido succínico fue determinada por técnicas de derivatización con hidroxilamina y HMDS y separación a través de cromatografía de gases y detección por espectrometría de masas.

Los análisis por absorción atómica muestran que el mineral más importante es el potasio tal como lo es en el fruto, y los demás minerales (Mg, Fe, Zn, Na y Ca) están en una concentración usual para las muestras vegetales.

El almidón resultó ser un producto inesperado, el cual pudo aislarse y analizarse por espectroscopia infrarroja y de rayos X mostrando patrones semejantes a los almidones del fruto del plátano y perfil cristalino de tipo B. Estos resultados ponen de manifiesto que el jugo constituye una fuente accesible de almidón, producto de amplio uso en la industria alimenticia, lo que estimula realizar estudios más detallados de la forma de su obtención y transformación en productos de valor agregado.

Agradecimientos

La presente investigación forma parte del Proyecto 463 titulado “Alcohol carburante a partir del pseudotallo de plátano y banano”, financiado por la Universidad del Quindío y realizado en el Laboratorio del Grupo de investigación QIDEA.

Referencias bibliográficas

- [1] Lacasa, A. (1990). Aprovechamiento integral del bananero. La Habana: CIDA. 24 p.
- [2] Gañán, P., et al. (2008). Plantain Fibre Bundles Isolated from Colombian Agro-Industrial Residues. *Bioresource Technology*. Volumen 99 (3): p. 486-491.
- [3] Vidal, F. I., et al. (2001). Efecto de la suplementación con Pseudotallo de plátano sobre la salud y el peso al sacrificio de cerdos comerciales. *Producción Animal*. Volumen 13(1): p. 67-70.
- [4] Phirke, N.V., et al. (2001) Recycling of Banana Pseudostem Next Term Waste for Economical Production of Quality Banana. *Resources, Conservation and Recycling*. Volume 31(4): p. 347-353.
- [5] Mondal, S.K., et al. (2001) Isolation, Purification and some Structural Features of the Mucilaginous Exudate from *Musa paradisiaca*. *Fitoterapia*. Volumen 72(3): p. 263-271.

- [6] Shukla, R.N., et al. (1972) Carbohydrate Metabolism in *Musa paradisiaca* Next Term. Phytochemistry. Volumen 12(5): p. 979-985.
- [7] Shantha, H.S. and G.S. Siddappa. (2006). Physicochemical Nature of Banana Pseudostem Starch. Journal of Food Science. Volumen 35(1): p. 72-74.
- [8] Vargas S, L. F. (2010). Análisis de los componentes del jugo de pseudotallo del clon *Dominico hartón*. Proyecto de Grado, Programa de Química, Universidad del Quindío.
- [9] AOAC Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis, Método AOAC 945.06 Densidad método picnómetro Revisión 1997.
- [10] Norma Técnica Colombiana 4624. Jugos de frutas y hortalizas. Determinación del contenido de sólidos solubles. Método refractométrico. ICONTEC
- [11] Norma Técnica Colombiana 4592. Productos de frutas y verduras, determinación del pH. ICONTEC
- [12] Norma Técnica Colombiana 4623. Productos de frutas y verduras. Determinación de la acidez titulable. ICONTEC
- [13] Guarnizo Franco, A. and Martínez Yepes, P. (2009). Experimentos de química orgánica con enfoque en ciencias de la vida. Armenia: Ed. Elizcom. p: 220.
- [14] James, C.S. (1998). Analytical Chemistry of Foods. ed. C.H.F.S. Book. New York: Springer. 178.
- [15] Zhao, X., L. Zhang, and D. Liu. (2008). Comparative Study on Chemical Pretreatment Methods for Improving Enzymatic Digestibility of Crofton Weed Stem. Bioresource Technology, Volumen. 99 p. 3729-3736.
- [16] AOAC Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of analysis, Método A.O.A.C. 930.15/90 Determinación de humedad. Modificado, Revision 1997
- [17] AOAC Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis, Método A.O.A.C. 930.15/90 Determinación de cenizas Modificado, Revision 1997
- [18] AOAC Association of Official Analytical Chemists, Official Methods of Analysis, Método oficial AOAC 975.03/88. Metales en alimentos. Determinación de Na, Ca, Fe, Mg, K y Zn. Revisión 1997
- [19] APHA, A.W. (1992). Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales. Ediciones Díaz Santos. p. 2-86.

- [20] Norma Técnica Colombiana 4566. Productos cárnicos. Determinación del contenido de almidón (Métodos de referencia). ICONTEC
- [21] Katona, Z.F., P. Sass, and I. Molnár-Perla. (1999). Simultaneous Determination of Sugars, Sugar Alcohols, Acids and Amino Acids in Apricots by Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, Volumen. 847: p. 91-102.
- [22] Parker, R. and S.G. Ring. (2001). Aspects of the Physical Chemistry of Starch. *Journal of Cereal Science*. Volumen: 34: p. 1-17.

Dirección de los autores

Luis Fernando Vargas Soto
Joven Investigador Colciencias - Universidad del Quindío, Armenia - Quindío
lfvargass@uqvirtual.edu.co

Pedro Nel Martínez Yepes
Ingeniero Químico, director grupo de investigación QIDEA, Universidad del Quindío,
Armenia - Quindío
pedronelmartinez@uniquindio.edu.co

Anderson Guarnizo Franco
Universidad del Tolima, Ibagué - Tolima
Estudiante de doctorado en Química, Universidad de Barcelona, Barcelona - España